

1/7/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

000998802

WPI Acc No: 1973-76083U/197350

**Denture fixative powders - contg anionic gums with synthetic cationic polymers**

Patent Assignee: WARNER-LAMBERT CO (WARN )

Number of Countries: 005 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2316603	A					197350 B
FR 2182922	A	19740118				197406
US 3833518	A	19740903				197437
DE 2316603	B	19740919				197439
GB 1373563	A	19741113				197446
GB 1375689	A	19741127				197448
GB 1388515	A	19750326				197513
CA 999239	A	19761102				197647

Priority Applications (No Type Date): US 72243816 A 19720413; US 74476622 A 19740605; US 74476623 A 19740605; US 74476624 A 19740605; US 74476637 A 19740605

Abstract (Basic): DE 2316603 A

Denture fixative powder is a water-free mixture contg. (A) 1-80 wt.% of 1 cationic polymer consisting of (1) a copolymer of an acrylamide (in which R1 is H or CH3, R2, R3 and R4 denote H or 1-7C alkyls) and a quaternary vinylammonium salt, (2) a copolymer of an acrylamide according to the above formula: and an opt. 1-7C alkyl-substd. vinylpyridinium salt, or (3) polymeric O-alkyl (1-7C)-substd. anhydroglucosetrimethylammonium chloride, and (B) 99-20 wt.% of an anionic gum such as karaya, Shiraz, tragacanth, pectin or its derivs, algin derivs. gum arabic, carboxymethyl cellulose, cellulose sulphate gum, or a synthetic gum-like copolymer of maleic anhydride and vinyl-1-5C alkyl ether.

Derwent Class: A96; D21

International Patent Class (Additional): A61K-005/00; A61K-007/16; C08B-021/08; C08F-037/16; C08L-001/28; C09J-003/00

?

51

Int. Cl. 2:

A 61 K 7-16

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

1  
9  
1

*Man*

# Patentschrift 23 16 603

11

21

22

43

44

45

Aktenzeichen: P.23 16 603.2-41  
Anmeldetag: 3. 4. 73  
Offenlegungstag: 29. 11. 73  
Bekanntmachungstag: 19. 9. 74  
Ausgabetag: 30. 4. 75  
Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

30

Unionspriorität:

12 33 31

13. 4. 72 USA 243816

54

Bezeichnung:

Gebißhaftmittel

73

Patentiert für:

Warner-Lambert Co., Morris Plains, N.J. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.;  
Hänzel, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Rubin, Howard, Rockaway; Keegan, James Joseph, Bloomfield;  
N.J. (V.St.A.); Gidwani, Ram Nanikram, Edmonton, Alberta (Kanada)

56

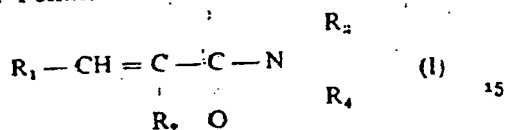
Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

DT 23 16 603 C3

### • Patentansprüche:

1. Gebißhaftermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem praktisch wasserfreien Gemisch aus, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gebißhaftermittels,

A) etwa 1 bis etwa 80 Gewichtsprozent mindestens eines kationischen Polymeren, bestehend aus (1) einem Mischpolymeren aus einem Acrylamid 10 der Formel



worin bedeuten

$R_1$  einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom und  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils ein Wasserstoffatom oder einen kurzketigen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und einem quaternären Vinylammoniumsalz:

(2) einem Mischpolymeren aus einem Acrylamid der angegebenen Formel und einem gegebenenfalls alkylsubstituierten (mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen im Alkylrest) Vinylpyridiniumsalz oder

(3) einem O-alkylsubstituierten (mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen im Alkylrest) trimethylammonium-chloridsubstituierten Anhydroglukose-Polymeren und

B) etwa 20 bis etwa 99 Gewichtsprozent mindestens eines anionischen Gummis, bestehend aus Karayagummi, Gummiarabikum, Shiraz-Gummi, 35 Traganth, Pektin, Pektinat, Algin, einem Alginat, einem Carboxymethylcellulose-Gummi, einem Cellosesulfat-Gummi oder einem synthetischen gummiartigen Mischpolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einem Vinylalkyläther mit 1 bis 40 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, besteht.

2. Gebishhaftmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es aus einem praktisch wasserfreien Gemisch aus etwa 3 bis etwa 50 Gewichtsprozent des kationischen Polymeren und etwa 30 bis etwa 90 Gewichtsprozent des anionischen Gummis besteht.

3. Gebißhaftermittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als kationisches Polymeres (a) ein Mischpolymeres aus Acrylamid und einem 50

(b) einem Mischpolymeren aus Acrylamid und einem vinyl- oder alkylsubstituierten (mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen im Alkylrest) Vinylpyridiniumsalz,

enthält.

4. Gebißhaftmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es als kationisches Polymeres ein Mischpolymeres aus Acrylamid und einem quaternären Vinylammoniumsalz, bestehend aus einem Dialkylaminoalkylacrylatsalz, Dialkylaminoalkylmethacrylatsalz oder Dialkylaminoalkylvinyläthersalz mit jeweils 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, enthält.

2

5. Gebißhaftmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß es als kationisches Polymeres ein Mischpolymeres aus Acrylamid mit einem Dialkylaminoalkylmethacrylsalz mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen im Alkylrest enthält.

6. Gebißhaftmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionischen Gummi Karayagummi, Gummiarabikum, Shi-Gummi und/oder einen Carboxymethylcellulose-Gummi enthält.

7. Gebißhaftmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionischen Gummi mindestens einen Natriumcarboxymethylcellulosegummi enthält.

8. Gebühlfarmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich, bezogen auf sein Gesamtgewicht, etwa 10 bis etwa 75 Gewichtsprozent eines üblichen pulverförmigen Streckmittels enthält.

9. Gebißhaftermittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich, bezogen auf sein Gesamtgewicht, etwa 30 bis etwa 75 Gewichtsprozent mindestens einer Cremegrundlage, bestehend aus Vaseline, einem natürlich vorkommenden oder synthetischen Öl und/oder einem natürlich vorkommenden oder synthetischen Wachs, enthält.

enthält.  
10. Gebißhaftmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß es als Cremegrundlage eine Mischung aus Mineralöl und einer untergeordneten Menge eines Polyäthylenwachses mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 20 000 enthält.

11. Gebißhaftermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a) etwa 30 Gewichtsprozent eines kationischen Polymeren aus Acrylamid und  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat;

b) etwa 69,9 Gewichtsprozent Natriumcarboxymethylcellulose und

c) etwa 0,1 Gewichtsprozent an Geschmacksstoffen,

12. Gebißhaftermittel, dadurch gekennzeichnet, daß es, bezogen auf sein Gesamtgewicht,

a) etwa 10 Gewichtsprozent eines kationischen Mischpolymeren aus Acrylamid und  $\beta$ -Methylacryloyloxyäthyltrimethyl-ammoniummethylsulfat;

b) etwa 4 Gewichtsprozent Natriumcarboxymethylcellulose-Gummi eines Substitutionsgrades von etwa 0,4;

c) etwa 35 Gewichtsprozent Natriumcarboxymethylcellulose-Gummi eines Substitutionsgrades von etwa 0,7;

- d) etwa 44,2 Gewichtsprozent Schwermineralöl;
- e) etwa 6,5 Gewichtsprozent Polyäthylenwachs mit einem Molekulargewicht von 2000 und
- f) etwa 0,3 Gewichtsprozent an Geschmacksstoffen, Färbemitteln und Streckmitteln, enthält.

Üblicherweise bestehen Haftpulver zur Sicherung bzw. zum Festhalten eines Gebisses im Mund aus

beispielsweise feinpulverisierten, natürlich vorkommenden Gummiarten, z. B. Karaya-, Akazien- oder Fraganthgummi. Diese Substanzen besitzen die besondere Eigenschaft, bei Wassereinwirkung unter Bildung einer gelatineartigen oder schleimartigen Masse auf das Vielfache ihres Ausgangsvolumens zu quellen. Gebißhaftpulver können aus einem natürlich vorkommenden Gummi oder einer Kombination natürlich vorkommender Gummisorten bestehen und sind in der Regel mit angenehm schmeckenden flüchtigen Ölen versetzt. Ferner können sie gegebenenfalls auch noch weitere Zusätze, wie antiseptisch wirkende Substanzen, Stabilisatoren, Bakterizide, spezielle geruchshemmende oder -beseitigende Substanzen, Plastifizierungsmittel, Füllstoffe, Farbstoffe u. dgl. enthalten.

An Stelle von pulverförmigen Haftmitteln stehen auch aus feinvermahlenen, in einer Cremegrundlage dispergierten Teilchen aus natürlich vorkommenden Gummisorten zubereitete Haftcremes zur Verfügung. In jedem Falle dehnt sich der natürlich vorkommende Gummi in der Creme- oder Pulverzubereitung beim Befeuchten mit Wasser zu einem viskosen Gel aus, welches als Polster und Haftmittel zwischen der Gebißplatte und dem Zahnfleischgewebe wirkt.

Diese relativ einfachen Zubereitungen vermögen Gebisse in der Mundhöhle (nur) kurzzeitig zu sichern bzw. zu fixieren, in der Regel ist jedoch eine mehrmalige Applikation des Haftmittels pro Tag erforderlich. Dies ist bestenfalls unbequem und folglich unerwünscht.

Diese bekannten, einfachen Gebißhaftermittel wurden in den letzten Jahren in der verschiedensten Weise verbessert. So ist beispielsweise aus der USA.-Patentschrift 3 003 988 ein wasserunlösliches, jedoch wasserempfindliches Mischpolymeres als Haft- oder Stabilisierungskomponente eines Gebißmittels bekannt. Bei den als Haftbestandteilen verwendeten Mischpolymeren handelt es sich insbesondere um gemischte Teilsalze von Mischpolymeren aus Maleinsäureanhydrid und kurzkettigen Alkylvinyläthern sowie um Teilester dieser Salze, z. B. um die Calcium-Natrium-Teilsalze eines Teilsopropylesters eines Methylvinyläther-Maleinsäureanhydrid-Mischpolymeren. Bei diesen Haftbestandteilen soll es sich um hervorragende Gebißhaftermittel handeln.

Aus der USA.-Patentschrift 2 997 399 ist ein Gebißhaftermittel bekannt, dessen Hauptbestandteil aus einer Hydroxyäthylcellulose besteht, die bis zu einem bestimmten Grad in den Anhydroglukose-Einheiten des Cellulosemoleküls mit Äthylenoxidgruppen substituiert ist. Vorzugsweise enthält das bekannte Gebißhaftermittel auch noch einen kurzkettigen Alkyläther der Cellulose, z. B. einen Methyläther der Cellulose, mit temperaturabhängigen Viskositätseigenschaften, z. B. einer bei Temperaturerhöhung ansteigenden Viskosität. Ferner enthält das bekannte Gebißhaftermittel als »Gegebenenfalls«-Bestandteil ein Polyacrylamid, das dem Gebißhaftermittel ein verbessertes »Mundgefühl« oder »Gefüge« oder eine verbesserte »Fülle« verleihen soll.

Aus der USA.-Patentschrift 3 440 065 ist ein weiteres Gebißhaftermittel bekannt, bei welchem ein pulverförmiges, unlösliches absorptionsfähiges Cellulosematerial, z. B.  $\alpha$ -Cellulose, Holzmehl oder mikrokristalline Cellulose, in einer Gummi-Vaseline-Haftgrundlage enthalten ist. Als Gummibestandteil der Haftgrundlage werden beispielsweise Natriumcarboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose, Ka-

rayagummi, Guargummi, Traganth sowie Mischungen hiervon vorgeschlagen.

Eine weitere Verbesserung üblicher Gebißhaftermittel brachten die in der USA.-Patentschrift 3 511 791 beschriebenen Haftmittel, die als Haupthaftbestandteil ohne Quellung länger haftende Acrylamid- und Acrylsäuremischpolymere oder Acrylamidhomopolymere enthalten. Wenn ein nichtionisches Poly(acrylamid) verwendet wird, wird der Zubereitung Karayagummi zugesetzt, um eine synergistische Verbesserung der Gelfestigkeit und Haftfestigkeit zu bewirken.

In der USA.-Patentschrift 3 575 915 ist ein hervorragendes Gebißhaftermittel mit Polyvinylacetat, Wasser, Äthanol und einem mineralischen Hydrokolloid, z. B. einem kolloidalen Silikat, sowie einem Plastifizierungsmittel bekannt.

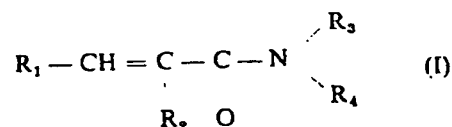
Aus der USA.-Patentschrift 2 978 812 ist es schließlich bekannt, Gebißhaftergummis, einschließlich von Cellulosederivaten, zur Verbesserung der Haftungseigenschaften Äthylenoxidhomopolymere zuzusetzen.

Sämtliche der genannten Gebißhaftermittel verbessern zwar die bekannte, lediglich feinpulverisierte, natürlich vorkommende Gummisorten enthaltenden, einfachen Zubereitungen, es ist jedoch bisher noch kein Produkt entwickelt worden, welches sich über längere Zeit hinweg den verschiedensten in der Mundhöhle üblicherweise herrschenden Temperatur- und pH-Wertschwankungen sowie den verschiedensten mechanischen Bewegungsvorgängen (in der Mundhöhle) anzupassen vermag.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Gebißhaftermittel zu entwickeln, welches über längere Zeit hinweg auch unter ungewöhnlich stark schwankenden Bedingungen ohne die Nachteile der bekannten Produkte ein Gebiß in der Mundhöhle beschwerdefrei zu sichern vermag.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Gebißhaftermittel, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus einem praktisch wasserfreien Gemisch aus, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Gebißhaftermittels,

- A) etwa 1 bis etwa 80 Gewichtsprozent mindestens eines kationischen Polymeren, bestehend aus  
(1) einem Mischpolymeren aus einem Acrylamid der Formel



worin bedeuten  $R_1$  einen Methylrest oder ein Wasserstoffatom und  $R_2$ ,  $R_3$  und  $R_4$  jeweils ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkylrest mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen und einem quaternären Vinylammoniumsalz;

- (2) einem Mischpolymeren aus einem Acrylamid der angegebenen Formel und einem gegebenenfalls alkylsubstituierten (mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen im Alkylrest) Vinylpyridiniumsalz oder  
(3) einem O-alkylsubstituierten (mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen im Alkylrest) trimethylammoniumchloridsubstituierten Anhydroglukose-Polymeren und

B) etwa 20 bis etwa 99 Gewichtsprozent mindestens eines anionischen Gummis, bestehend aus Karayagummi, Gummiarabikum, Shiraz-Gummi, Traganth, Pektin, Pektinat, Algin, einem Alginat, einem Carboxymethylcellulose-Gummi, einem Cellulosesulfat-Gummi

oder einem synthetischen gummiartigen Mischpolymeren aus Maleinsäureanhydrid und einem Vinylalkyläther mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, besteht.

Das aus einem kationischen Polymerenbestandteil und einem anionischen, natürlich vorkommenden oder synthetischen Gummibestandteil bestehende wasserfreie Gebißhaftmittel gemäß der Erfindung entfaltet im Kontakt mit angefeuchteten Gebißplatten und Speichel infolge Hydratisierung innerhalb der Mundhöhle überragende Hafteigenschaften. Diese entfalten sich insbesondere, wenn auf die Mischung aus dem wasserfreien kationischen Polymerenbestandteil und dem wasserfreien anionischen Gummibestandteil Feuchtigkeit einwirken gelassen wird.

Zur Herstellung der Mischpolymeren (1) geeignete quaternäre Vinylammoniumsalze sind beispielsweise Dialkylaminoalkylacrylsalze, Dialkylaminoalkylmethacrylsalze sowie Dialkylaminoalkylvinyläthersalze, mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, in den Alkylresten.

Zur Herstellung von Mischpolymeren (2) geeignete, gegebenenfalls alkylsubstituierte Vinylpyridiniumsalze sind beispielsweise 2-Vinylpyridiniumsalze, 4-Vinylpyridiniumsalze, 2-Alkyl-5-vinylpyridiniumsalze und 2-Vinyl-5-alkylpyridiniumsalze mit 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten.

Die Alkylsubstituenten am O-Atom der Polymeren (3) enthalten zweckmäßigerweise 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatome.

Ein bevorzugtes Gebißhaftmittel gemäß der Erfindung enthält als kationischen Bestandteil ein Mischpolymeres aus Acrylamid mit einem quaternären Vinylammoniumsalz und als anionischen Bestandteil einen Carboxymethylcellulosegummi.

Als quaternäre Salze der Mischpolymeren (1) und (2) bildende, nichttoxische Quaternisierungsmittel können beispielsweise Alkyljodid-, Alkylchlorid-, Alkylbromid- und Alkylsulfatsalz mit 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten, genannt werden. Besonders bevorzugt sind die Methylsulfatsalze. Mischpolymere (1) und (2) mit substituierten und nichtsubstituierten Acrylamideinheiten sind aus den USA.-Patentschriften 3 336 269, 3 336 270 und 3 509 113 bekannt. Sie werden, wie in den genannten Literaturstellen beschrieben, nach einem Lösungspolymerisationsverfahren hergestellt, wobei ein monomeres Acrylamid der angegebenen Formel I und gegebenenfalls ein äthylenisch ungesättigtes Comonomere in einem Speziallösungsmittel, nämlich entweder einem Aceton-Wasser- oder einem Aceton-tert.-Butanol-Wasser-Gemisch gelöst zu relativ ungequollenen, harten, nichtklebrigen polymeren Körnchen polymerisiert werden. Letztere lassen sich leicht aus dem Reaktionsmedium abfiltrieren, da sie in dem Polymerisationslösungsmittel nicht löslich sind. Die Polymerisation erfolgt praktisch unter Luftausschluß, zweckmäßigerweise in Gegenwart eines Polymerisationsanspringmittels. Die Polymerisationstemperatur hängt von dem jeweils verwendeten Anspringmittel ab. Die Konzentrationen an Lösungsmittel und Monomerem im Polymerisationsgemisch sind kritisch, wobei für die Monomeren, bezogen auf das Gewicht des Polymerisationsreaktionsgemisches, 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gewichtsprozent, für das Aceton-Wasser-Gemisch 30 bis 70, vorzugsweise 35 bis 50 Gewichtsprozent und für das Aceton-tert.-Butanol-Wasser-Gemisch 5 bis 65, vorzugsweise 30 bis 50 Ge-

wichtsprozent empfohlen werden, wobei die Menge an tert.-Butanol in letzterem Lösungsmittelgemisch, bezogen auf das Gewicht des Lösungsmittelgemisches, 5 bis 65, vorzugsweise 30 bis 50 Gewichtsprozent ausmachen soll.

Wie bei Polymerisationsreaktionen üblich, ist das Molekulargewicht der erhaltenen Polymeren direkt proportional zur Monomerenkonzentration im ursprünglichen Reaktionsgemisch. Wenn hochmolekulare Polymere hergestellt werden sollen, sollte die Monomerenkonzentration, bezogen auf das Gewicht des gesamten Polymerisationsgemisches, 15 bis 50, vorzugsweise 20 bis 35 Gewichtsprozent betragen. Monomerenkonzentrationen über 50 Gewichtsprozent führen zu unerwünscht großen, klebrigen polymeren Gelteilen. Zur Herstellung niedrigmolekularer Polymerer müssen Monomerenkonzentrationen unterhalb 10 Gewichtsprozent eingehalten werden. Monomerenkonzentrationen unter 4 bis 5 Gewichtsprozent sind jedoch unpraktisch, da an Stelle des gewünschten Niederschlags des gebildeten Polymeren eine Suspension erhalten wird.

Durch Auswahl geeigneter Konzentrationen an den Bestandteilen und bei Einhaltung der aus den USA.-Patentschriften 3 336 269, 3 336 270 und 3 509 113 bekannten Polymerisationsbedingungen hat es sich gezeigt, daß man kationische Homo- und Mischpolymere in Form feinteiliger Pulver mit Molekulargewichten von 5 bis 10 Millionen, die sich als kationischer Bestandteil in Gebißhaftmitteln gemäß der Erfindung eignen, herstellen lassen. Diese Homo- und Mischpolymeren sind in warmem oder kaltem Wasser löslich und bilden klare Lösungen mit Viskositäten, gemessen mit einer jeweils 1%igen wäßrigen Lösung des betreffenden Polymeren bei einer Temperatur von 25°C mit einem üblichen Brookfield-Viskosimeter von 700 bis 1800 Centipoises.

Der in Gebißhaftmitteln gemäß der Erfindung verwendbare kationische Polymerenanteil (3) ist im einzelnen aus der USA.-Patentschrift 3 472 840 bekannt. Polymere dieses Typs sind charakteristischerweise kationische Polymere. Ein besonders bevorzugtes kationisches Polymeres dieses Typs ist wasserlöslich und besitzt in Form einer 1%igen Lösung eine Viskosität, gemessen bei einer Temperatur von 25°C, von 400 Centipoises.

Zur Herstellung der Mischpolymeren (1) geeignete Dialkylaminoalkylacrylsalze-Monomere sind beispielsweise Acryloyloxytetramethylammonium-methylsulfat, Acryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat, Acryloyloxypropyltrimethylammoniummethylsulfat und Acryloyloxymethyltriäthylammoniumäthylsulfat.

Geeignete Dialkylaminoalkylmethacrylsalze-Monomere sind beispielsweise  $\beta$ -Methacryloyloxytetramethylammoniummethylsulfat,  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat,  $\beta$ -Methacryloyloxytetraäthylammoniumäthylsulfat und  $\beta$ -Methacryloyloxypropyltrimethylammoniummethylsulfat.

Geeignete Dialkylaminoalkylvinyläthersalze-Monomere sind beispielsweise Vinyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat, Vinyloxypropyltrimethylammoniummethylsulfat und Vinyloxytetramethylammoniummethylsulfat.

Zur Herstellung von Mischpolymeren (2) geeignete Vinylpyridiniumsalze sind beispielsweise 1-Methyl-2-vinylpyridiniummethylsulfat, 1-Äthyl-4-vinylpyridiniumäthylsulfat, 1,2-Dimethyl-5-vinylpyridiniumme-

thylsulfat, 1-Methyl-2-vinyl-5-äthylpyridiniummethylsulfat und 1-Methyl-2-vinyl-5-propylpyridiniummethylsulfat.

Die Menge der einzelnen Monomereinheit in den in Gebißhaftermitteln gemäß der Erfindung verwendbaren kationischen Mischpolymeren kann innerhalb bestimmter Bereiche verschieden sein. In der Regel enthalten die Mischpolymeren, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 50 bis 90 Gewichtsprozent, zweckmäßigerweise 63 bis 85 Gewichtsprozent, vorzugsweise 85 Gewichtsprozent Acrylamidmonomereinheiten. Entsprechend enthalten die Monomeren, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, allgemein 10 bis 50 Gewichtsprozent, zweckmäßigerweise 15 bis 37 Gewichtsprozent, vorzugsweise 15 Gewichtsprozent an quaternären Vinylammoniumsalz- bzw. Vinylpyridiniumsalz-Comonomereinheiten.

Der bevorzugte kationische Bestandteil in Gebißhaftermitteln gemäß der Erfindung besteht aus einem Mischpolymeren von Acrylamid mit einem der genannten quaternären Vinylammoniumsalze. Insbesondere handelt es sich hierbei um ein Mischpolymeres, mit, bezogen auf sein Gesamtgewicht, 85 Gewichtsprozent Acrylamideinheiten und 15 Gewichtsprozent eines Dialkylaminoalkylmethacrylsalz-Monomereinheiten mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in den Alkylresten, z. B.  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat-Monomereinheiten.

Die als anionischer Bestandteil von Gebißhaftermitteln gemäß der Erfindung verwendbare Maleinsäureanhydrid-Vinylalkyläther-Mischpolymeren (mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen) sind aus den USA.-Patentschriften 2 047 398 und 2 782 182 bekannt. Diese Mischpolymeren können als Vinylalkyläthereinheiten, beispielsweise Methylvinyläther-, Äthylvinyläther-, Divinyläther-, Propylvinyläther- oder Isobutylvinyläthereinheiten enthalten. Die zur Herstellung solcher Mischpolymerer einzuhaltender Polymerisationsmaßnahmen, d. h. wahlgeeigneter Monomerenmengen und Reaktionsbedingungen, sind dem Fachmann bekannt. Das Molverhältnis der Gesamtmenge an Äthermonomereinheiten zur Gesamtmenge an Maleinsäureanhydrideinheiten ist praktisch 1 : 1, d. h., es wird mit jedem Mol Alkylvinyläther 1 Mol Maleinsäureanhydrid polymerisiert. Zweckmäßigerweise liegt das Mischpolymere in Form der freien Säure oder als einwertiges Alkalimetallsalz vor. Mischpolymere dieses Typs sind gummiartig und besitzen anionische Eigenschaften, weswegen sie auch als anionischer Bestandteil in Gebißhaftermitteln gemäß der Erfindung verwendet werden können.

In Gebißhaftermitteln gemäß der Erfindung in besonders vorteilhafter Weise verwendbare anionische Bestandteile sind Karayagummi, Gummiarabikum, Shiraz-Gummi und Carboxymethylcellulose-Gummi, vorzugsweise ein Natriumcarboxymethylcellulose-Gummi.

Die Natriumcarboxymethylcellulose-Gummi sind wasserlösliche, anionische, langkettige Polymere, die sich von Cellulose ableiten. Die Eigenschaften dieser Gummis schwanken mit der durchschnittlichen Anzahl von Carboxymethylsubstituenten pro Anhydroglukoseeinheit jeden Cellulosemoleküls. Diese Eigenschaft wird in der Regel als „Substitutionsgrad“ bezeichnet, wobei der maximal mögliche Substitutionsgrad 3,0 beträgt, da von jeder Anhydroglukoseeinheit nur drei Hydroxyreste zur Umsetzung fähig sind. In Gebißhaftermitteln gemäß der Erfindung eignet (eignen) sich

(ein) Cellulosegummi(s) mit einem Substitutionsgrad von 0,4 bis 1,2. Die Viskosität einer 1%igen Lösung eines solchen Gummis, gemessen bei einer Temperatur von 25°C, soll zwischen etwa 100 und 20 000 Centipoises liegen.

Natriumcarboxymethylcellulosegummis dieses Typs werden insbesondere in „Chemical and Physical Properties: Cellulose Gum“, 1968, veröffentlicht von der Fa. Hercules, Incorporated, Cellulose and Protein Products Department, 910 Market Street, Wilmington, Delaware 19 899, beschrieben.

Die Teilchengröße des Cellulosegummis ist ebenfalls von Bedeutung, d. h., der Cellulosegummi sollte vornehmlich derart feinkörnig sein, daß mindestens 80% der Teilchen durch ein Sieb einer Maschenweite von 0,074 mm hindurchfallen und lediglich 0,5% der Teilchen auf einem Sieb einer Maschenweite von 0,246 mm zurückgehalten werden. Eine geringere Menge des Cellulosegummis kann üblicher Qualität sein, wobei die Teilchengröße derart sein soll, daß nicht mehr als 5% der Teilchen auf einem Sieb einer Maschenweite von 0,42 mm und lediglich 1% auf einem Sieb einer Maschenweite von 0,59 mm zurückgehalten werden. Ein besonders vorteilhafter Gummibestandteil eines Gebißhaftermittels gemäß der Erfindung ist — wie bereits erwähnt — ein Natriumcarboxymethylcellulosegummi wechselnder, jedoch in den angegebenen Bereich fallender Teilchengröße. Diese Kombination von Gummis kann gegebenenfalls einen verschiedenen, jedoch wiederum in den angegebenen Bereich fallenden Substitutionsgrad aufweisen.

Ein Gebißhaftermittel gemäß der Erfindung kann mit einem kationischen Polymeren des geschilderten Typs und einem anionischen Gummi des geschilderten Typs als pulverige oder pastöse Zubereitung formuliert werden. Bei der Herstellung einer pulverförmigen Zubereitung werden die beiden wasserfreien, teilchenförmigen Hauptbestandteile mit üblichen Geschmacksstoffen und Farbstoffen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, in folgenden Mengen, nämlich 1 bis 80, vorzugsweise 3 bis 50 Gewichtsprozent kationisches Polymeres mit 20 bis 99, vorzugsweise 30 bis 90 Gewichtsprozent anionischem Gummi gemischt. Ferner können auch noch andere Bestandteile, z. B. Antibackmittel, wie Siliziumdioxid, Magnesiumstearat, Talkumpulver u. dgl. zugesetzt werden. Die Mischung der Bestandteile wird gründlich bewegt oder gerührt, um ein in der Regel homogenes Gemisch sämtlicher Bestandteile herzustellen.

Bei der Zubereitung pastöser Gebißhaftermittel gemäß der Erfindung werden das kationische Polymere und der anionische Gummi mit Vaseline, mineralischen, tierischen oder pflanzlichen Ölen u. dgl. zusammen mit Geschmacks- und Farbstoffen sowie bestimmten üblicherweise verwendeten Konservierungstoffen und Füllstoffen gemischt. Eine besonders bevorzugte Pasten- oder Cremezubereitung erhält man, wenn man als Creme- oder Pastengrundlage das aus der USA.-Patentschrift 3 215 599 bekannte Produkt verwendet. Die aus dieser Literaturstelle bekannte Creme oder Pastengrundlage besteht aus einem Gemisch aus weißem Erdöl und einer untergeordneten Menge eines Polyäthylenwachses mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 1000 bis 20 000. Dieses Produkt soll erweichende Eigenschaften aufweisen und in vorteilhafter Weise in Medikamentenzubereitungen verwendet werden können, deren Wirkstoffe durch die Haut absorbiert werden sollen. Unter Verwendung

dieser Erdöl-Polyäthylenwachs-Mischung als Pasten- oder Cremegrundlage hergestellte Gebißhaftmittel besitzen eine ungewöhnlich gute Stabilität und Auspreßbarkeit und zeigen ein annehmbares Aussehen.

Gebißhaftcremes oder -pasten gemäß der Erfindung enthalten, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung, zweckmäßigerweise 1 bis 40, vorzugsweise 5 bis 25 Gewichtsprozent kationisches Polymeres, zweckmäßigerweise 15 bis 50, vorzugsweise 25 bis 40 Gewichtsprozent anionischen Gummi und zweckmäßigerweise 30 bis 65, vorzugsweise 40 bis 60 Gewichtsprozent Pasten- oder Cremegrundlage.

In den aus der USA.-Patentschrift 3 215 599 bekannten, besonders bevorzugten Creme- oder Pastengrundlagen aus Erdöl-Polyäthylenwachs-Mischungen soll das Erdöl bzw. Polyäthylenwachs, bezogen auf das Gesamtgewicht der Creme- oder Pastengrundlage in der Gebißhaftmittelzubereitung, in Mengen von 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Gewichtsprozent (Polyäthylenwachs) und 80 bis 97, vorzugsweise 85 bis 95 Gewichtsprozent (Erdöl) enthalten sein.

Ein Gebißhaftmittel gemäß der Erfindung hydratisiert nach dem Applizieren in Pulver- oder Pastenform auf das Gebiß und nach Feuchtigkeitseinwirkung zu einer weit besser haftenden Masse als die bisher bekannten vorgebildeten Haftmittel.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

### Beispiel 1

#### Herstellung einer Gebißhaftcreme

Ein dampfbeheizter Hobart-Mischer wurde mit 20,1 kg eines Schwermineralöles beschickt, worauf der Mischerinhalt auf 90°C erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur wurden 2,95 kg Polyäthylenwachs eines durchschnittlichen Molekulargewichts von 2000 zugegeben, worauf das Wachs unter Zwangskühlung der Charge auf eine Temperatur von 70°C (während des Mischvorgangs) gründlich in dem Mineralöl dispergiert wurde. Nunmehr wurde die Charge bei einer Temperatur von 70°C mit 22,6 g Methylparaben und 45,4 g Propylparaben versetzt und unter Zwangskühlung der Charge auf eine Temperatur von 45°C gründlich durchgemischt.

Weiterhin wurde ein Hobart-Mischer mit 4,54 kg eines Mischpolymeren mit 85 Gewichtsprozent Acrylamideinheiten und 15 Gewichtsprozent  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfateinheiten, 1,81 kg eines Natriumcarboxymethylcellulosegummis mit einem Substitutionsgrad von 0,4 und einer Viskosität von 400 bis 1000 Centipoises, 15,88 kg eines Natriumcarboxymethylcellulosegummis mit einem Substitutionsgrad von 0,7 und einer Viskosität von 1300 bis 2200 Centipoises und 56,7 g eines handelsüblichen Farbstoffgemischs (19% reiner Farbstoff) beschickt, worauf die trockenen Bestandteile vollständig miteinander vermischt wurden.

Nunmehr wurde das erhaltene trockene Gemisch bei einer Temperatur von 45°C durch etwa 15minütiges Vermischen mittels der Hobart-Mischflügel mit der Creme- bzw. Pastengrundlage vereinigt.

Schließlich wurden zu dem erhaltenen Gemisch 45,4 g Pfefferminzöl zugegeben, worauf das Ganze bei hoher Geschwindigkeit zu einer homogenen Creme verarbeitet wurde.

### Beispiel 2

#### Herstellung einer Gebißhaftcreme

Aus folgenden Bestandteilen:

Mischpolymeres aus Acrylamid und Acryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat .....	54,43 kg
Natriumcarboxymethylcellulosegummi (Substitutionsgrad: 0,7)...	104,33 kg
Vaseline .....	150,0 kg
Mineralöl .....	144,24 kg
Propylparaben .....	453,5 g
Pfefferminzöl .....	453,5 g
Handelsüblicher Farbstoff .....	45,4 g

wurde eine Gebißhaftcreme hergestellt.

Hierbei wurden zunächst das Mineralöl und die Vaseline in einen dampfbeheizten Hobart-Mischer eingetragen und auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde das Propylparaben zugegeben und gründlich eingemischt, worauf das Gemisch auf eine Temperatur von 45°C zwangsgekühlt wurde.

Die trockenen Bestandteile wurden in der in Beispiel 1 geschilderten Weise gemischt und mit der Creme- oder Pastengrundlage vereinigt, worauf das Ganze aromatisiert und zu einer homogenen Paste verarbeitet wurde.

### Beispiel 3

#### Herstellung einer Gebißhaftcreme

A. Ein dampfbeheizter Hobart-Mischer wurde mit 20,4 kg Schwermineralöl beschickt, worauf dieses auf eine Temperatur von 90°C erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur wurden 3,18 kg Polyäthylenwachs eines durchschnittlichen Molekulargewichts von 1000 zugegeben. Unter Zwangskühlung (während des Mischvorgangs) auf eine Temperatur von 70°C wurden die beiden Bestandteile gründlich miteinander vermischt. Bei dieser Temperatur wurde die erhaltene Mischung mit 22,6 g Methylparaben und 45,4 g Propylparaben versetzt und gründlich durchgemischt, während sie auf eine Temperatur von 45°C zwangsgekühlt wurde.

B. Ferner wurde ein Hobart-Mischer mit 17,1 kg sterilisierten Gummiarabikums einer Teilchengröße von 0,147 mm, 4,54 kg eines kationischen Mischpolymeren aus Acrylamid mit  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltrimethylammoniummethylsulfat und 5,7 g eines handelsüblichen Farbstoffs (19% reiner Farbstoff) beschickt, worauf die verschiedenen trockenen Bestandteile vollständig miteinander vermischt wurden. Hierauf wurde die erhaltene trockene Mischung bei einer Temperatur von 45°C mit der Cremegrundlage vereinigt, worauf das Ganze 15 Minuten lang mit Hilfe der Hobart-Mischerblätter durchgemischt wurde.

C. Die erhaltene Creme wurde schließlich mit 45,4 g Pfefferminzöl aromatisiert und bei hoher Geschwindigkeit zu einer homogenen Creme verarbeitet. Die Homogenisierung wurde hierbei so lange fortgesetzt bis die Charge eine Temperatur von 25°C angenommen hatte.

## Beispiel 4

## Herstellung einer Gebißhaftere

Aus den folgenden Bestandteilen:

Mischpolymeres aus Acrylamid und 1,2-Dimethyl-5-vinylpyridiniummethylsulfat .....	68,04 kg
Karayagummi .....	181,4 kg
Vaseline .....	201,9 kg
Methylparaben .....	226,9 g
Propylparaben .....	453,6 g
Pfefferminzöl .....	907,2 g
Handelsüblicher Farbstoff .....	680,4 g

wurde eine Gebißhaftere hergestellt.

Hierbei wurde zunächst die Vaseline in einen dampf-beheizten Hobart-Mischer eingetragen und auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden das Methylparaben und Propylparaben zuge-setzt und gründlich eingemischt, worauf die erhaltene Mischung auf eine Temperatur von 45°C zwangs-geköhlt wurde. Die restlichen Bestandteile wurden in der unter B und C in Beispiel 3 geschilderten Weise miteinander vereinigt.

## Beispiel 5

## Herstellung einer Gebißhaftere

Aus folgenden Bestandteilen:

Mischpolymeres aus Acrylamid und Acryloyloxymethyltriäthyl-ammoniumäthylsulfat .....	22,68 kg
Gummiarabikum .....	204,12 kg
Vaseline .....	225,21 kg
Propylparaben .....	680,4 g
Pfefferminzöl .....	453,6 g
Handelsüblicher Farbstoff .....	453,6 g

wurde eine Gebißhaftere hergestellt.

Hierbei wurde zunächst die Vaseline in einen dampf-beheizten Hobart-Mischer eingetragen und auf eine Temperaur von 70°C erhitzt. Bei dieser Tempera-tur wurde das Propylparaben zugegeben und gründlich eingemischt, worauf die erhaltene Mischung auf eine Temperatur von 45°C zwangsgeköhlt wurde. Die restlichen Bestandteile wurden, wie unter B und C in Beispiel 3 beschrieben, miteinander vereinigt.

## Beispiel 6

## Herstellung einer Gebißhaftere

Aus folgenden Bestandteilen:

Polyvinylalkohol .....	56,70 kg
Mischpolymeres aus Acrylamid und $\beta$ -Methacryloyloxytetra-methyl-ammoniummethylsulfat .....	28,35 kg
Mischpolymeres aus Methylvinyl-äther und Maleinsäure .....	28,35 kg
Vaseline .....	67,59 kg
Mineralöl .....	45,36 kg
Propylparaben .....	226,8 g
Methylparaben .....	226,8 g
Handelsüblicher Farbstoff .....	226,8 g
Pfefferminzölersatz .....	226,8 g

wurde eine Gebißhaftere hergestellt.

Hierbei wurden zunächst die Vaseline und das Mine-ralöl in einen dampf-beheizten Hobart-Mischer einge-tragen und auf eine Temperatur von 70°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden das Methylparaben und Propylparaben zugegeben, worauf die erhaltene Mischung auf eine Temperatur von 45°C zwangs-geköhlt wurde.

Die restlichen Bestandteile wurden in der unter B und C in Beispiel 3 geschilderten Weise miteinander vereinigt.

## Beispiel 7

## Herstellung eines Gebißhafterpulvers

Aus folgenden Bestandteilen:

Mischpolymeres aus Acrylamid und $\beta$ -Methacryloyloxypropyltri-methyl-ammoniummethylsulfat ..	68,04 kg
Natriumcellulosesulfat .....	384,59 kg
Feinstverteiltes Siliziumdioxid ...	453,6 g
Pfefferminzöl .....	453,6 g

wurde ein Gebißhafterpulver hergestellt.

Hierbei wurde das Pfefferminzöl gründlich in etwa 11,34 kg Natriumcellulosesulfat dispergiert. In gleicher Weise wurde das feinstverteilte Siliziumdioxid in etwa 11,34 kg Natriumcellulosesulfat dispergiert. Hier-auf wurden die beiden Vormischungen mit dem in einem Bandmischer befindlichen Rest des Natrium-cellulosesulfats vereinigt. Das Ganze wurde etwa 15 Minuten lang durchgemischt, worauf die erhaltene Mischung mit den 68,04 kg des Mischpolymeren versetzt und noch weitere 15 Minuten lang gemischt wurde.

## Beispiel 8

## Herstellung eines Gebißhafterpulvers

Beispiel 7 wurde mit folgenden Bestandteilen:

O-Äthyltrimethylammonium-chlorid-substituiertes Anhydro-glukosepolymeres .....	45,36 kg
Akaziengummi .....	404,14 kg
Anisöl .....	453,6 g

wiederholt.

## Beispiel 9

## Herstellung eines Gebißhafterpulvers

Beispiel 7 wurde mit folgenden Bestandteilen:

Mischpolymeres aus Acrylamid und $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltri-methyl-ammoniummethylsulfat ...	4,08 kg
Tragant .....	20,18 kg
Shiraz-Gummi .....	21,04 kg
Orangeräucherholz .....	45,4 g
Pfefferminzöl .....	45,4 g

wiederholt.



13

## Beispiel 10

Herstellung eines Gebißhaftpulvers

Beispiel 7 wurde mit folgenden Bestandteilen:

Mischpolymeres aus Acrylamid  
und  $\beta$ -Methacryloyloxyäthyltri-  
methyl-ammoniummethylsulfat ... 136,1 kg

14

Natriumcarboxymethylcellulose-  
Gummi (Substitutionsgrad 0,7) ... 317,1 kg  
Pfefferminzöl ..... 453,6 g

5 wiederholt.

Die Verwendung der Erfindung kann durch gesetz-  
liche Bestimmungen, insbesondere durch das Lebens-  
mittelgesetz, beschränkt sein.